

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118122

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

A61K 7/02

A61K 7/00

A61K 7/48

(21)Application number : 05-267061 (71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 26.10.1993 (72)Inventor : IMAI TAKEO

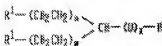
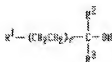
SHIBATA MASAFUMI

NAKAMURA KOICHI

NAKAMURA GENICHI

ITO YASUSHI

(54) OILY SOLID MATERIAL



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oily solid material,

remarkably improved in strengths, stability

such as oil separation resistance and

dispersibility of pigments and useful as an

oily base of a cosmetic, a medicine, a

crayon, etc., by adding a specific modified

polyethylene wax to a liquid oil and/or a

solid oil.

CONSTITUTION: This oily solid material is obtained by adding a modified polyethylene wax expressed by formula I, II or III [R1 is a 1-7C saturated hydrocarbon; (n) and (m) are each a number providing an average value of 10-1000; (x) is 0.9-1; R2 and R3 are each H, a 1-18C aliphatic hydrocarbon or an aromatic hydrocarbon, with the proviso that R2 and R3 are not simultaneously H] to a liquid oil and/or a solid oil. The compound expressed by formula I is prepared by carrying out the living polymerization of, e.g. ethylene and then performing the oxidation with oxygen or reacting formaldehyde and further carrying out the neutralizing treatment with an acid. The compound

expressed by formula II is obtained by carrying out the living polymerization of, e.g. ethylene, reacting a carbonyl compound expressed by formula IV therewith and further performing the neutralizing treatment with the acid. The compound expressed by formula III is prepared by carrying out the living polymerization of, e.g. ethylene, reacting a formic acid ester therewith and further performing the neutralizing treatment with the acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118122

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

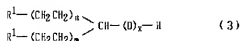
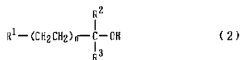
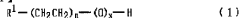
(5) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/02	J		
	7/00	J		
		C		
	7/48			
審査請求 未請求 請求項の数 2 ○ L (全 9 頁)				
(21) 出願番号	特願平5-267061		(71) 出願人	000300918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月26日		(72) 発明者	今井 健雄 千葉県松戸市緑ヶ丘2-356
			(72) 発明者	柴田 雅史 千葉県佐倉市中志津1-26-11
			(72) 発明者	中村 浩一 千葉県船橋市山手2-9
			(72) 発明者	中村 元一 和歌山県和歌山市湊1-1
			(72) 発明者	伊藤 康司 和歌山県和歌山市西浜1130
			(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 油性固形物

(57) 【要約】

【構成】 液体油及び／又は■体油、並びに次の式
(1)、(2)又は(3)で表わされる変性ポリエチレン
ワックスを含有する油性■形物及びこれを含有する化
粧料。

【化1】



〔R¹ は炭素数1〜7の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基を、n及びmは平均値が10〜1000となる数を、xは0、9〜1の数を、R² 及びR³ はそれぞれ水素原子又は炭素数1〜18の脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基を示す。但し、R² とR³ が同時に水素原子とな

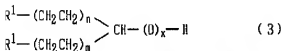
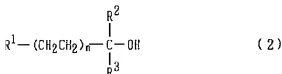
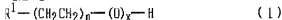
ることはない〕

【効果】 この油性■形物は、強度と潤滑分離性に優れ、化粧料、医薬品、クレヨン等の文具などの分野において有用で、特に化粧料に配合した場合、使用感に影響を与えずに適度な強度、高い安定性及び優れた顔料分散性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体油及び／又は■体油、並びに次の一般式(1)、(2)又は(3)

【化1】



【式中、R¹は炭素数1～7の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基を示し、n及びmは平均値が10～1000となる数を示し、xは0、9～1の数を示し、R²及びR³は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示す。但し、R²とR³が同時に水素原子となることはない】で表わされる変性ポリエチレンワックスを含有することを特徴とする油性■形物。

【請求項2】 請求項1記載の油性■形物を含有することを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は油性■形物、更に詳細には特定の変性ポリエチレンを含有し、適度な強度と優れた安定性を有し、化粧品や医薬品、クレヨン等の油性基剤として有用な油性■形物、及びこれを含有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、■紅、■黒等の化粧品や医薬品、クレヨン等の文具などの油性基剤としては、ワックス等の■体油を液体油と共に加熱溶解し、次いで冷却成型することにより得られる油性■形物が用いられている。

【0003】また、近年ではかかる油性■形物の利用分野、とりわけ化粧料分野においては製品の種類化、高度化に伴って油性■形物に更なる性能の向上が望まれている。

【0004】例えば、従来、■形油性化粧料としては、化粧品用液体油及びパラフィン等のワックスからなる油性■形物に顔料等の化粧料成分を分散したものが用いられているが、このような油性■形化粧料は強度と安定性に劣り、また顔料等の分散性が満足できるものではなかった。

【0005】そこで、これらの■形油性化粧料の強度、安定性及び顔料分散性等の性能改善を■的として、合成

ポリエチレンワックスや植物系ワックスを配合することも行われてきたが、未だその効果は充分とはいえず、更に高い性能が求められていた。

【0006】一方、油性■形物の強度や安定性を向上させる■子として分岐構造の導入が有効といわれており、マイクロクリスタリンワックス、高圧法ポリエチレンワックス、エチレン/α-オレフィン共重合ワックス、水添エチレン/プタジエン共重合ワックス等が用いられているが、これらはその分岐位置及び数が統計的にランダムに分布しているためか、必ずしも高い性能を有するものではなかった。また、顔料の分散性を向上させる為、種々の植物性ワックスや動物性ワックス等が用いられてきたが、これら天然系のワックスの組成の安定性や不純物の問題等もあり、必要とする性能を定常的に得ることは■難であるのが実情である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、化粧料等に用いた際に、適度な強度、高い安定性及び優れた顔料分散性を付与できる油性■形物の開発が望まれていた。

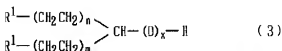
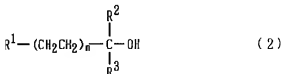
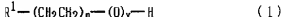
【0008】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、液体油及び／又は■体油に、後記一般式(1)、(2)又は(3)で表わされる変性ポリエチレンワックスを添加することにより、飛躍的に強度と耐油分離性等の安定性や顔料の分散性を改善した油性■形物が得られ、これは特に■紅等の化粧料の基剤として有用なことを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は液体油及び／又は■体油、並びに次の一般式(1)、(2)又は(3)

【0010】

【化2】



【0011】【式中、R¹は炭素数1～7の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基を示し、n及びmは平均値が10～1000となる数を示し、xは0、9～1の数を示し、R²及びR³は同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示す。但し、R²とR³が同時に水素原子となることはない】で表わされる変性ポリエチレン

ワックスを含有することを特徴とする油性■形物、及び当該油性■形物を含有することを特徴とする化粧料を提供するものである。

【0012】本発明に用いられる変性ポリエチレンワックスは、ポリエチレン鎖の片末端が変性された前記一般式(1)及び(2)で表わされる化合物並びにポリエチレン鎖の中央近傍が変性された前記一般式(3)で表わされる化合物から選ばれるものである。

【0013】(1)、(2)及び(3)式中、 R^1 で示される炭素数1〜7の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基及び2-メチル基、3-メチル基、2, 2-ジメチル基等の鎖鎖分岐を有する基が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、生成した変性ポリエチレンワックスの物性に對し、そのエチレン重合度が低い場合には融点を低下させるなどの変化を現現するが、重合度が高い場合には何等影響を及ぼさない。

【0014】本発明における変性ポリエチレンワックスは、エチレン繰り返し単位(n)として10〜1000の範囲の重合度を有する混合物である。その重合度分布に特に制限はないが、通常は1.05〜5程度である。重合度が概ね300以下の場合は生成ポリエチレンはワックス様の、それ以上ではプラスチック様の外観及び物性を示す。

【0015】尚、一般式(3)で表わされる変性ポリエチレンワックスにおいては、水酸基の導入位置は平均的には分子鎖の中央であるが、個々の分子については中央から片寄っていてもかまわない。すなわち一般式(3)で表わされる変性ポリエチレンワックスは、分子鎖中の種々の位置に水酸基を有するポリエチレンの混合物である。この水酸基の導入位置の分布は製造条件により変化するが、一方の末端からエチレン繰り返し単位として10以上は離れて存在する。一般式(3)で表わされる変性ポリエチレンワックスは、後述するようにリビング重合ポリエチレンの末端を硫酸エステルを用いて2置換させることで得られるものである。理論的には、迅速開始緩慢生長系のリビング重合においては、生成するポリマーの分子重分布はポアソン分布となる。重合度が上がれば単分散に近づくため、水酸基の導入位置も分子鎖中央となる。しかしながら、実際の重合においては微妙な環境の違いから分子重分布が広がる 경우가多く、その場合には導入位置の分布も広がることになる。導入位置を完全に特定することは困難であるが、一方の末端近傍に水酸基を有する同程度の分子量のポリエチレンに比べると融点が低く観測されることから、その構造を推定することができる。

【0016】更に、一般式(2)で表わされる変性ポリエチレンワックスにおいて、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1〜8の脂肪族炭化水素基若しくは

芳香族炭化水素基を示す。 R^2 及び R^3 が18より多い炭素数のものを用いることも原理的には可能であるが、原料の入手性、生成するポリエチレンの物性、反応性等を考慮すれば実用的ではない。

【0017】 R^2 及び R^3 で示される脂肪族炭化水素置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、炭素数5〜18の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基脂環式炭化水素基等が挙げられる。尚特殊な場合として、二つの置換基が共有結合で結ばれ、水酸基等の結合する炭素原子を含む炭化水素環が形成されているものも本発明の範囲にある。かかる物質の具体例としては、1-ポリエチレンシクロペンタン-1-オール、1-ポリエチレンシクロヘキサン-1-オール等が挙げられる。また芳香族炭化水素置換基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの R^2 及び R^3 は、ポリエチレンの表面物性や水酸基等の反応性に影響を与える。また、本発明においては、 R^2 と R^3 が同時に水素原子となることはない。

【0018】また、変性ポリエチレンワックスのうち、一般式(1)で表わされるものは、例えば次に示す製法Aにより得ることができる。

【0019】製法A:

1) 炭素数1〜7の直鎖又は分岐鎖のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階、

2) 酸素酸化を行うか、又はホルムアルデヒドを反応させる段階、

3) 更に酸で中和処理する段階

とからなる変性ポリエチレンワックスの製造方法。

【0020】かかる製法Aにおいては、まず第一段階として、炭素数1〜7の直鎖又は分岐のアルキルリチウム/3級ジアミンによるエチレンのリビング重合を行う。

【0021】ポリエチレンのリビング重合においては、非極性の脂肪族炭化水素溶媒が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサンである。

【0022】炭素数1〜7の直鎖又は分岐のアルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等が用いられる。ここで用いるリチウム化合物の有機基が、生成するポリエチレンの一方の末端に導入されることになる。

【0023】3級ジアミンとしては、二つの窒素間の原子数が2ないし3個のものが好適に用いられる。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スバ

ルティン等が挙げられる。

【0024】これらの3級ジアミンは通常、アルキルアルカリ金属化合物に対して0.1〜1.0当量用いられる。3級ジアミンの使用量が0.1当量より少ないと重合が遅く、また末端導入反応の収率が低くなり、1.0当量より多いとリビング末端が失活してしまうものが多くなる。

【0025】上記のアルキルリチウム化合物及び3級ジアミンを含む炭化水素溶液にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合が進行する。エチレンの導入圧力に特に制限はないが、1〜100kg/cm²が適当である。1kg/cm²より低い場合には重合反応が遅すぎて、経済的ではない。他方、100kg/cm²を超える圧力においては重合が速すぎて、反応の制御が難しくなる。

【0026】重合は0〜100℃で好適に行われる。望ましくは20〜80℃である。反応温度が0℃より低いと重合反応が遅くなり過ぎ、また生成するポリエチレンが沈澱しやすくなるため好ましくない。他方、反応温度が100℃を超えるるとリビング末端が失活しやすくなるため好ましくない。

【0027】重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に0.1〜2.4時間程度である。重合時間を変化させることにより、生成するポリエチレンの分子量を制御することができる。リビング末端の失活を防ぐ点から、重合熱を除去できる限り、重合時間はなるべく短時間であることが好ましい。

【0028】次いで、第二段階として、上記方法により生成したリビング末端の酸素酸化、又はこれに代えてホルムアルデヒドとの反応を行う。まず酸素酸化は、所定の分子量に達したリビングポリエチレンを含む反応器内からエチレンガスを除去した後、この反応器内に酸素を導入することで達成される。反応条件によっては、窒素、アルゴン等の不活性ガスで適当な濃度に希釈された酸素を用いて、反応速度を調節することが望ましい。一般にはこの酸素酸化は、乾燥空気を導入することにより達成される。酸素（濃度）ガスの導入速度及び圧力は、反応速度が制御できる範囲であれば特に制限されない。過酸化物の生成を防ぐためには、微量ずつ導入することが好ましい。酸素酸化反応を行う際の温度についても特に制限はないが、通常は−78〜100℃、好ましくは−30〜70℃である。

【0029】酸素酸化に代えてホルムアルデヒドを反応させる方法の場合には、生成する水酸基含有ポリエチレンの炭素数が酸素酸化の場合よりも1個多くなる。ホルムアルデヒドの導入方法としては、窒素等の不活性ガスを用いて気体状で反応液に導入する方法、エーテル等の不活性溶媒に溶解して反応液に導入する方法等が用いられる。トリオキサン、パラホルムアルデヒド等を直接添

加して反応させることもできるが、副反応を伴うことが多いので注意が必要である。

【0030】ホルムアルデヒドの添加速度に特に制限はないが、発熱を伴うので少量ずつ添加することが望ましい。またその添加量はリビングポリエチレンに対して等モル以上であれば特に制限はないが、通常は1当量ないし1.0当量である。

【0031】第三段階として、上記方法で生成したリチウムアルコキシド末端を適当な酸で処理することで、水酸基への変換が行われる。中程に用いる酸に特に制限はないが、通常、メタノール、エタノール等のアルコール類、水、硫酸等が用いられる。

【0032】また、変性ポリエチレンワックスのうち、一般式(2)で表わされるものは、例えば次に示す製法Bにより得ることができる。

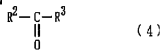
【0033】製法B：

1) 炭素数1〜7の直鎖又は分岐鎖のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次の一般式(4)で表わされるカルボニル化合物を反応させる段階、

【0034】

【化3】



〔式中、R²及びR³は前記と同じ意味を示す〕

【0035】3) 更に酸で中和処理する段階

とからなる変性ポリエチレンワックスの製造方法。

【0036】かかる製法Bにおいては、まず第一段階として製法Aと同様のリビング重合を行い、次いで第二段階として、生成したリビング末端に一般式(4)で表わされるカルボニル化合物を反応させる。カルボニル化合物としては特定のアルデヒド、ケトンが用いられ、量的とする末端構造に応じて適宜使い分けられる。アルデヒドを用いる場合は2級の、ケトンを用いる場合は3級の水酸基等が導入することになる。かかるアルデヒド、ケトンとしては、炭素数1〜18の脂肪族又は芳香族炭化水素基を有するものが用いられる。

【0037】通常、アルキルリチウムのカルボニル化合物への求核付加反応はα水素の引き抜き反応と競争するため、ある程度の割合で末端官能基を持たないポリエチレンを副生する。α位にメチル基を有するケトン類を用いる場合、反応条件にもよるが、末端導入反応率は50〜70%程度に留まる。かかるケトン類の具体例としては、アセトン、2-ブタンोन、2-ペンタンोन、3-メチル-2-ブタンोन、アセトフェノン等が挙げられる。

メチル基以外のα水素を有するケトンにおいては引き抜

き反応が遅くなるため、水酸基等の導入率は向上し、70～90%に達する。かかるケトンの具体例としては、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。一方、ケトンよりも立体障害の少ないアルデヒド類においては、 α 水素があってもほぼ定量的に■的の水酸基等を含むポリエチレンを得ることができる。かかるアルデヒドの具体例としては、プロパナール、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール等が挙げられる。 α 水素を持たないカルボニル化合物においても、ほぼ定量的に水酸基等が導入される。かかるカルボニル化合物の具体例としては、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのカルボニル化合物及びアルデヒド類においては、90%を超える水酸基等の導入率を得ることが可能である。

【0038】カルボニル化合物の羰基に特に制限はないが、極めて定量的な反応であるから、リビング末端に對し等モル量ないし1.2倍の過剰モル量程度で充分である。過剰のカルボニル化合物の使用は、カニッツアロ反応、アルドール縮合等の副反応を生ずるので好ましくない。

【0039】カルボニル化合物とリビングポリエチレンとの反応は均一系においては室温でもほぼ1分以内に完結する。しかしながら、ポリエチレンの分子量が高く沈澱を生成している場合には、数分～数時間の反応が必要となる。反応温度に特に制限はないが、通常0～100℃、好ましくは20～80℃で行われる。一般には、重合に用いた温度と同一の温度において行われる。カルボニル化合物の添加方法については特に限定しないが、発熱を伴うことから微量ずつ加えるか、重合に用いられる炭化水素溶媒で希釈してから加えることが望ましい。

【0040】更に、第三段階として上記方法で生成したリウムアルコキシド末端を、製法Aにおける第三段階と同様な方法により、水酸基への変換を行うことができる。

【0041】また、アルキル変性ポリエチレンワックスのうち、一般式(3)で表わされるものは、例えば次に示す製法Cにより得ることができる。

【0042】製法C：

1) 炭素数1～7の直鎖又は分枝鎖のアルキルリウム／3級ジアミン系触媒剤を用いてエチレンをリビング重

2) 水酸エステルを反応させる段階、

3) 更に酸で中和処理する段階

とからなる変性ポリエチレンワックスの製造方法。

【0043】かかる製法Cにおいては、まず第一段階として製法Aと同様のリビング重合を行い、次いで第二段階として、生成したリビング末端に水酸エステルを反応させる。水酸エステルを構成するアルコール成分に特に制限はないが、通常は低分子の1価アルコールが用いられる。かかる水酸エステルの具体例としては、水酸メチ

ル、水酸エチル等が挙げられる。水酸エステルの代わりに他のカルボン酸エステルを用いた場合も、ある程度の割合で3級水酸基を含むポリエチレンが得られるが、プロトン引き抜き反応その他の副反応が多く、高い水酸基導入率を得ることができない。本反応は2分子のリビング末端が1分子の水酸エステルに対して付加することで完結するものであるから、水酸エステルの添加量は生じりリビング末端基に對し、1/2当量であることが必要である。また、副反応を防ぎ、確実に■的物を得るためには、水酸エステルは少量ずつゆっくりと添加することが必要である。反応温度に特に制限はないが、通常は-78℃～100℃、好ましくは-20℃～70℃で行われる。

【0044】第三段階として、上記方法で生成したリウムアルコキシド基を適当な酸で処理することで、水酸基への変換が行われる。中和に用いる酸に特に制限はないが、通常、メタノール、エタノール等のアルコール類、水、鉱酸等が用いられる。

【0045】かくして得られる変性ポリエチレンワックス(1)～(3)の平均分子量は、ワックスとしての性能と他の油との相溶性を考慮すると300～4500の範囲が好ましい。

【0046】本発明の油性■形物中への変性ポリエチレンワックスの配合量は特に制限されないが、通常0.1～95重量%、好ましくは0.5～50重量%、更に好ましくは1～30重量%である。

【0047】本発明において、上述した変性ポリエチレンワックスと共に配合される液体油又は■体油としては、通常化粧料、医薬品、クレヨン等に用いられる常溫で液体状又は■体状(半■体状のものを含む)のものであれば特に限定されるものではない。

【0048】液体油としては、室溫で流動性のある液状のものが好ましく、その具体例としては、ジメチルポリシロキサン、ジメチルシクロポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、スクワラン、軽質流動パラフィン、 α -オレフィンオリゴマー、流動ポリイソブレン、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、パルミチン酸イソプロピル、イソステアリン酸ヘキシルデシル、リンゴ酸ジイソステアリル、ホホバ油、液状ラノリン、液状グリセリド、オリブ油、アボカド油、ヒマシ油、イソステアリアルアルコール等が挙げられる。これらの液体油の配合量は、特に制限はないが、本発明の油性■形物中に5～99.9重量%、特に50～99.9重量%が好ましい。

【0049】また、■体油の具体例としては、モクロー、硬化牛脂、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、ライスワックス、ミツロウ、セレンジウムワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、硬化ホホバ油、ラノリン、ワセリン、■形パラフィン、精製脂肪質(セラムド等)等が挙げられ

る。これらの■液体の配合量は、用途により適宜決定すればよいが、本発明の油性■形物中に0～99.9重量%、特に0～50重量%が好ましい。

【0050】本発明の油性■形物は、上述の液体油及び／又は■液体と変性ポリエチレンワックスとを加熱融解して均一に混合し、次いで冷却■化することにより製造することができる。

【0051】本発明の油性■形物は化粧料やクレヨン等の文具の製造その他様々な用途の油性基剤として用いられるものであるが、特に化粧料用として有用であり、その場合、配合量は化粧料の種類によっても異なるが、全量中に5～99重量%、特に20～99重量%が好ましい。

【0052】本発明の化粧料には、上記成分の他、■的に応じて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記以外の実質的に水を含まない油性原料、界面活性剤、薬効成分、防腐剤、抗酸化剤、保潔剤、紫外線吸収剤、顔料、香料等を配合することができる。

【0053】本発明の化粧料は、上記成分を常法に従って、加熱、混合、攪拌等することにより製造することができ、■紅、ファンデーション、アイシャドウ、アイライナー等のメイクアップ化粧品とすることができる。

【0054】

【発明の効果】本発明の油性■形物は、強度及び耐油分離性に優れ、化粧料、医薬品、クレヨン等の文具その他の分野において有用であり、■で化粧料に配合した場合には、使用感に影響を与えずに適度な強度、高い安定性及び優れた顔料分散性を有する化粧料を得ることができる。

【0055】本発明の作用機構は必ずしも明らかではないが、特定の変性ポリエチレンワックスの添加により、ワックス結晶間の接着性が高められること、及び顔料等の粒子との親和性が高められることが一■と考えられる。

【0056】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0057】合成例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、n-ブチルリチウム(1.6mol/リットル)12.5mlを仕込み、30℃にてエチレンガスを2kg/cm²の圧力にて導入した。30分重畳を行ってリビングポリエチレンを合成した。その後、エチレンガスを除去し、反応槽上部のガスを乾燥空気で置換した。30℃で10分間反応させた後、オートクレーブをあけ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。一時間攪拌した後、減圧濾過にて生成した■体を集め、50℃のオーブンにて真空下に24時間乾燥し、白色■体10.2g

を得た。

【0058】Waters社製の装置を用いたGPC分析(オートジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正)の結果、生成物の数平均分子量は610、重量平均分子量は660(分子量分布1.08)であった。

【0059】¹H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。)の結果、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、3.5ppm(トリプレット)に水酸基のα位メチレンが観察された。各々のシグナルの積分比からこのポリマーの数平均分子量は620、末端水酸基導入率92%であることがわかった。

【0060】合成例2

合成例1と同様の方法でリビングポリエチレンを合成し、エチレンガスを除去した後、過剰量(3.0g)の乾燥パラホルムアルデヒドを加熱して発生させたホルムアルデヒドガスを、窒素気流を用いて反応槽上部に導入した。ホルムアルデヒドガスを導入しながら30℃で30分間反応を行った後、実施例1と同様の後処理を行い、白色■体10.4gを得た。合成例1と同様にしてGPC分析して得られた生成物の数平均分子量は650、¹H-NMR分析による水酸基導入率は96%であった。

【0061】合成例3

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、n-ブチルリチウム(1.6mol/リットル)12.5mlを仕込み、30℃にてエチレンガスを2kg/cm²の圧力にて導入した。30分重畳を行った後、エチレンガスを除去し、そこへベンズアルデヒド2.2mlを滴下した。同じ温度で5分間反応させた後、オートクレーブをあけ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過により生成した■体を集め、50℃のオーブンで真空下に24時間乾燥した。生成物の収量は10.5g、Waters社製の装置を用いたGPC分析(オートジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正)の結果、生成物の数平均分子量は630であった。仕込アルキルリチウム当たりの生成ポリマーの収率は83.3%であった。

【0062】¹H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。)の結果、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、4.5ppm(トリプレット)にベンジル位メチン、7.2ppm付近にフェニル基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、数平均分子量62

0、末端水酸基導入率97%であることがわかった。

【0063】 合成例4

重合を50℃で40分とし、またベンズアルデヒドとの反応を50℃で行った以外は合成例3と同様の条件にて、末端水酸基含有ポリエチレン15.2gを得た。実施例1と同様にしてGPC分析して得られた生成物の数平均分子量は850、¹H-NMR分析による末端水酸基導入率は91%であった。また収率は89.4%であった。

【0064】 合成例5

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン8ml、n-ブチルリチウム(1.6mol/リットル)12.5mlを仕込み、80℃にてエチレンガスを2kg/cm²の圧力にて導入した。30分重合を行った後、エチレンガスを除去し、そのままの温度で縮合エチル0.8mlを約10分かけて滴下した。更に1時間反応させた後、オートクレーブを明け、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過により生成した■体を集め、50℃のオーブンにて真空中に24時間乾燥した。生成物の収量は10.5g、Waters社製の装置を用いたGPC分析(オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正)の結果、生成物の数平均分子量は1260であった。

【0065】¹H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶

媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。その結果、0.8ppm(トリプレット)に末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、8.7ppm(キントラプレット)に水酸基のα位メチンのシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、数平均分子量は1290、2級水酸基は1分子につき、平均0.92個導入されていることがわかった。DSC分析(セイコー電子工業社製、SSC5000、10℃/minで昇温した際の吸熱ピークトップを融点とした。)より、このものの融点は112℃であった。

【0066】 合成例6

エチレンの重合時間を15分とした以外は合成例5と同様に反応を行い、■色■体7.0gを得た。合成例5の場合と同様にして行ったGPC分析の結果、このものの数平均分子量は790であり、また合成例5と同様の¹H-NMR分析によれば、数平均分子量は840で2級水酸基を1分子につき平均0.88個有していた。さらに、合成例5と同様のDSC分析により、このものの融点は103℃であった。

【0067】 実施例1

変性ポリエチレンワックスとして、合成例1にて合成した変性ポリエチレンを用い、以下の表1の組成の■形物を調製した。

【0068】

【表1】

配 合 成 分	配合量 (重量%)
片末端変性ポリエチレンワックス(合成例1)	6.0
固形パラフィン(融点68℃)	14.0
ミリスチン酸イソブチル	30.0
流動パラフィン	46.0
カンダリラロウ	2.0
カルナウバロウ	2.0

【0069】(製法)原料を加熱融解して均一に混合後、膨泡してから型に流し込み、冷却して■める。

【0070】 実施例2

変性ポリエチレンワックスとして、合成例1で得られたものの代わりに合成例3で得られたものを同じ量用いて、実施例1と同様の製法により、■形物を製造した。

【0071】 実施例3

変性ポリエチレンワックスとして、合成例1で得られたものの代わりに合成例5で得られたものを同じ量用いて、実施例1と同様の製法により、■形物を製造した。

【0072】 比較例1

変性ポリエチレンワックスの代わりに、■形パラフィン(融点68℃)を同じ量用いて、実施例1と同様の製法により、■形物を製造した。

【0073】 比較例2

変性ポリエチレンワックスの代わりに、マイクロクリスタリンワックスを同じ量用いて、実施例1と同様の製法により、■形物を製造した。

【0074】 試験例1

実施例1、2、3及び比較例1、2の■形物を、40℃の恒温槽に3カ月間保存した場合の、強度及び耐オイル分離性について評価を行った。その結果を表2に示す。また、実施例1、2、3及び比較例1、2の■形物95部と赤色202号5部とを混合後、オートマ

ックフーパーマーラーを用いて濃練（荷重：1501bs、■転数：100■転×2■）して、赤色202号の分散性について評価を行った。その結果も表2に示す。

【0075】

【表2】

	強 度	耐オイル分離性	顔料分散性
実施例1	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	○
実施例3	○	○	◎
比較例1	○	×	△
比較例2	△	○	△

10

◎：非常に良好

○：良好

△：普通

×：劣る

	配 合 成 分	配合量 (重量%)
基剤	片末端変性ポリエチレンワックス（合成例1）	5.0
	ヒマシ油	40.9
	オクチルドデカノール	15.0
	ラノリン	5.0
	硬状ラノリン	5.0
	固形パラフィン（融点63℃）	17.0
	固形パラフィン（融点55℃）	3.0
	キャンデリラワックス	2.0
	カルナウバワックス	2.0
色材	炭化タタン	1.0
	赤色201号	1.0
	赤色202号	2.0
	黄色4号アルミニウムレーキ	1.0
	赤色223号	0.1

【0078】（製法）基剤原料を加熱融解して均一に混ぜる。これに色材原料を加え、ロールミルで練ることにより均一に分散させた後、再融解して脱泡してから型に流し込み、急冷して固める。■まったものを型から取り出し、容器に充填した。

【0079】実施例5

変性ポリエチレンワックスとして、合成例1で得られたものの代わりに合成例3で得られたものを同じ量用いて、実施例4と同様の製法により、■紅を製造した。

【0080】実施例6

変性ポリエチレンワックスとして、合成例1で得られたものの代わりに合成例5で得られたものを同じ量用いて、実施例4と同様の製法により、■紅を製造した。

【0081】比較例3

片末端変性ポリエチレンワックスの代わりに、■形パラフィン（融点63℃）を同じ量用いて、実施例4と同様の製法により、■紅を製造した。

【0082】比較例4

片末端変性ポリエチレンワックスの代わりに、マイクロクリスタリンワックスを同じ量用いて、実施例4と同様

【0076】実施例4

変性ポリエチレンワックスとして、合成例1にて合成した片末端変性ポリエチレンを用い、以下の表3の組成の■紅を調製した。

【0077】

【表3】

の製法により、■紅を製造した。

【0083】試験例2

専門パネラー10人に実施例4、5、6及び比較例3、4の■紅を使用してもらい、その使用感について官能評価した。その結果を表4に示す。また、実施例4、5、6及び比較例3、4の■紅を、35℃の恒温槽に1週間保存した場合の、耐オイル分離性について評価を行った。その結果も表4に示す。また、実施例4、5、6及び比較例3、4の■紅の一部をかき取り、光学顕微鏡によって顔料の分散状態を観察した。その結果も表4に示す。

【0084】

【表4】

40

50

	使用感	耐オイル分水性	顔料分散性
実施例4	○	○	◎
実施例5	○	○	◎
実施例6	○	○	○
比較例3	○	×	△
比較例4	△	△	△

◎：非常に良好

○：良好

△：普通

【0085】実施例7

変性ポリエチレンワックスとして、合成例2によって合成した変性ポリエチレンワックスを用い、以下の表5の組成の層墨を製造した。

【0086】

【表5】

配 合 成 分	配合量 (重量%)
片末端変性ポリエチレンワックス (合成例2)	6.0
固形パラフィン	24.0
ミツロウ	18.0
ワセリン	7.0
ラノリン	5.0
流動パラフィン	7.0
ミリスチン酸イソプロピル	4.0
顔料	29.0

【0087】(製法) 顔料以外の原料を加熱融解して均一に混ぜる。これに顔料を加えてよく攪拌し、ロールミルで練ることにより均一分散させた後、冷却、圧搾射出機によって内径3mmのノズルから押し出し成形した。

【0088】実施例8

変性ポリエチレンワックスとして、合成例2で得られたものの代わりに合成例4で得られたものを同じ量用いて、実施例7と同様の製法により、層墨を製造した。

【0089】実施例9

変性ポリエチレンワックスとして、合成例2で得られたものの代わりに合成例6で得られたものを同じ量用いて、実施例7と同様の製法により、層墨を製造した。

【0090】比較例5

実施例3の基剤原料分岐ワックスB全量を固形パラフィンに置き換えて、実施例7と同様の製法により、層墨を製造した。

【0091】試験例3

専門パネラー10人に実施例7、8、9及び比較例5の層墨を使用してもらい、強度及び使用感について官能評

価した。その結果を表6に示す。また、実施例7、8、9及び比較例5の層墨の一部をかき取り、光学顕微鏡によって顔料の分散状態を観察した。その結果も表6に示す。

【0092】

【表6】

	強 度	使用感	顔料分散性
実施例7	○	○	◎
実施例8	◎	○	◎
実施例9	◎	○	○
比較例5	○	○	△

◎：非常に良好

○：良好

△：普通

×：劣る